

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-102110

(43)Date of publication of application : 23.04.1993

(51)Int.Cl. H01L 21/302

(21)Application number : 03-259176

(71)Applicant : TOKAI UNIV

(22)Date of filing : 07.10.1991

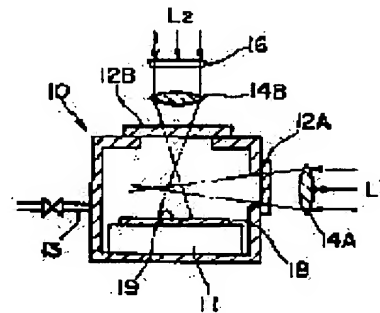
(72)Inventor : MURAHARA MASATAKA  
OBARA TAKASHI

## (54) SURFACE TREATING METHOD FOR BASE MATERIAL.

## (57)Abstract:

PURPOSE: To simply and accurately etch a predetermined pattern on a surface of a base material by irradiating fluorocarbon of 1-50Torr of a pressure with ArF excimer laser light (193nm) to optically decompose it, and further irradiating the base material (metal oxide) with a KrF excimer laser (249nm).

CONSTITUTION: 10Torr of fluorocarbon 12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) is sealed in a Teflon vessel 10, and an  $\text{SiO}_2$  substrate and a quartz glass board are etched with an ArF excimer laser light L1 irradiated from a side and having 10mJ/cm<sup>2</sup> of energy density and a KrF excimer laser light L2 irradiated from a perpendicular direction and having 300mJ/cm<sup>2</sup> of energy density. As a result, a pattern groove is formed. Thus, an accurate resistless etching can be simply performed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3125004

[Date of registration] 02.11.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-102110

(43)公開日 平成5年(1993)4月23日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 L 21/302

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

P 7353-4M

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21)出願番号 特願平3-259176

(22)出願日 平成3年(1991)10月7日

(71)出願人 000125369

学校法人東海大学

東京都渋谷区富ヶ谷2丁目28番4号

(72)発明者 村原 正隆

神奈川県鎌倉市二階堂935

(72)発明者 小原 隆

神奈川県横浜市旭区中尾町43-9

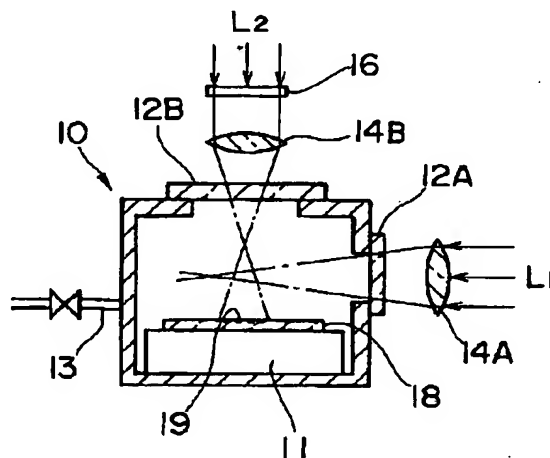
(74)代理人 弁理士 八木 秀人 (外1名)

(54)【発明の名称】 基材の表面加工方法

(57)【要約】

【目的】 基材の表面に簡単にしかも精度よく所定のパターンをエッチングできる基材の表面加工方法の提供。

【構成】 圧力1～50 TorrのフロンガスにArFエキシマレーザー光(193nm)を照射して光分解し、さらにKrFエキシマレーザー光(249nm)を照射して、光分解により生成されたCF<sub>2</sub>ラジカルを励起して、基材(金属酸化物)から酸素(O)を引き出させ、これによって遊離された金属原子がClと結合しガスとなって飛散し、基材表面のKrFエキシマレーザー光照射領域がエッチングされるようにした。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 圧力1～50 TorrのフロンガスにArFエキシマレーザー光（193nm）を照射して光分解し、さらにKrFエキシマレーザー光（249nm）を基材（金属酸化物）に照射して基材表面のKrFエキシマレーザー光照射領域をエッチングすることを特徴とする基材の表面加工方法。

【請求項2】 前記ArFエキシマレーザー光を基材の加工予定面に対し平行に照射し、KrFエキシマレーザー光を基材の加工予定面に垂直に照射することを特徴とする請求項1記載の基材の表面加工方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 フロンに紫外線を照射すると光分解してラジカルを生成するが、本発明は、この安定なラジカルを再度紫外線で励起して基材（SiO<sub>2</sub>等の金属酸化物）の表面を選択的にエッチングする方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体を製造する工程の1つに酸化膜に回路パターンを形成するエッチング工程がある。これはSiO<sub>2</sub>基板の表面にレジストを塗布し、光によって回路パターンを転写後、現像（リソグラフィ工程）し、その後SiO<sub>2</sub>の露出した部をフッ酸又はプラズマ等でエッチングするという方法である。

【0003】 しかしこの方法では、SiO<sub>2</sub>基板にレジストを塗布し、パターン転写後現像処理し、その後エッチングするというように工程数が多く非常に面倒である。そこで、レジストを使用しない方法として、真空中に置いたSiO<sub>2</sub>基板に160nm以下の紫外線やSOR光を直接照射して、SiとOとを解離する方法が知られている。

## 【0004】

【発明の解決しようとする課題】 しかし前記した方法では、一担遊離したSiが再び基板上に折出するため、精度よくエッチングができないという問題があった。本発明は前記従来技術の問題点に鑑みなされたもので、その目的は基材の表面に簡単にしかも精度よく所定のパターンをエッチングできる基材の表面加工方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するために請求項1に係る基材の表面加工方法においては、圧力1～50 TorrのフロンガスにArFエキシマレーザー光（193nm）を照射して光分解し、さらにKrFエキシマレーザー光（249nm）を基材（金属酸化物）に照射して基材表面のKrFエキシマレーザー光照射領域をエッチングするようにしたものである。

【0006】 また請求項2では、前記ArFエキシマレーザー光を基材の加工予定面に対し平行に照射し、Kr

Fエキシマレーザー光を基材の加工予定面に垂直に照射するようにしたものである。

## 【0007】

【作用】 フロンガスはArFエキシマレーザー光によって、 $CCl_2F_2 \rightarrow CClF_2 + Cl \rightarrow CF_2 + Cl_2$  というように光分解する。この光分解により生成されたCF<sub>2</sub>は波長域220～260nmにかけて吸収を有する安定で寿命の長いラジカルである。そこで1～50 Torrの圧力の下でさらにKrFエキシマレーザー光を照射すると、CF<sub>2</sub>ラジカルが励起され、この励起されたCF<sub>2</sub>ラジカルは基材（金属酸化物、例えばSiO<sub>2</sub>）表面から酸素原子（O）を引き抜く。このため遊離した金属原子（例えばSi）はフロンの光分解によって生成した塩素（Cl）と反応して塩素化合物（例えばSiCl<sub>4</sub>）を生成し、ガスとなって飛散し、基材表面には凹部が形成される。即ちエッチングされる。

## 【0008】

【実施例】 次に、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。図1は本発明方法を実施するための装置の一実施例を示している。この図において、符号10は、内部に試料台11が設けられ、側方及び上方にレーザー光入射用の窓12A、12Bが設けられた反応容器で、反応容器10の側面には、原料ガス（フロン12）を反応容器10内に供給するガス流入口13が設けられている。窓12Aに対向して必要に応じて集光レンズ14Aが配置され、ArFエキシマレーザー光（波長193nm）L<sub>1</sub>が側方から容器10内に照射されるようになっている。また窓12Bの上方には、集光レンズ14Bと、電気回路パターンが透光部として形成されているマスク16とが鉛直方向に配置されており、マスク16の上方から鉛直下方に向けてKrFエキシマレーザー光（波長249nm）L<sub>2</sub>が照射されるようになっている。ArFエキシマレーザー光L<sub>1</sub>は試料台11上に載置されたSiO<sub>2</sub>基板18の上方に集光してエネルギー密度が高くなり、原料ガス（フロン12）が光分解（ $CCl_2F_2 \rightarrow CClF_2 + Cl \rightarrow CF_2 + Cl_2$ ）されてCF<sub>2</sub>ラジカルが生成される。一方、上方からのKrFエキシマレーザー光L<sub>2</sub>の照射により、マスク16に形成されている電気回路パターンが基板18上に結像する。即ち基板18の表面では、マスク16の電気回路パターン形状に対応する領域だけにレーザー光L<sub>2</sub>が照射されて、基板表面のレーザー光照射領域だけが励起状態となる。このためレーザー光L<sub>1</sub>によって容器10内の原料ガスが光分解され、これによって生成されたCF<sub>2</sub>ラジカルがレーザー光L<sub>2</sub>によって励起され、この励起されたCF<sub>2</sub>ラジカルが基板（SiO<sub>2</sub>）表面からOを引き抜く。このためOと遊離したSiは、CF<sub>2</sub>ラジカルとともに生成されたClと結合し、SiCl<sub>4</sub>（ガス）となって飛散して、基板表面には電気回路パターン形状に対応した凹溝が残る。

【0009】 【実験例1】 フロン12（CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>）1

0 Torrを図1に示す装置のテフロン製容器10内に封入し、側方から照射するArFエキシマレーザー光L<sub>1</sub>のエネルギー密度を10mJ/cm<sup>2</sup>、垂直方向から照射するKrFエキシマレーザー光L<sub>2</sub>のエネルギー密度を300mJ/cm<sup>2</sup>としてSiO<sub>2</sub>基板と石英ガラス基板にエッチングした。この結果図2、4に示される図面代用写真のようなパターン溝が形成された。

【0010】図2はSiO<sub>2</sub>の基板上的エッチング面を示し、このエッチング溝の深さ及び溝巾は、図3に示されるように、溝巾200μm、溝深さ400~700Åであった。図4は石英ガラス基板上的エッチング面を示し、このエッチング溝の深さ及び溝巾は図5に示されるように、溝巾200μm、溝深さは2500Åであった。

【0011】またArFエキシマレーザー光L<sub>1</sub>及びKrFエキシマレーザー光L<sub>2</sub>のエネルギー密度を夫々一定に保ち、原料ガスの圧力を変化させたところ、図6に示されるような特性が得られた。即ち、ガス圧1~50Torrの範囲でエッチングが可能であり、ガス圧は20Torrでエッチレートが最大で、最も効率が良い。また、フロン12の圧力を15Torr、ArFエキシマレーザーのエネルギー密度を10mJ/cm<sup>2</sup>とし、KrFエキシマレーザーのエネルギー密度を変化させたところ、図7に示すように、260mJ/cm<sup>2</sup>で最大のエッチレートとなり、エネルギー密度240~340mJ/cm<sup>2</sup>の範囲でエッチングが可能であった。

【0012】またKrFエキシマレーザー光L<sub>2</sub>のエネルギー密度を300mJ/cm<sup>2</sup>とし、ArFエキシマレーザー光L<sub>1</sub>のエネルギー密度を変化させたところ、図8に示される特性が得られた。即ち、16mJ/cm<sup>2</sup>で最初のエッチレートの最大値が得られ、約100mJ/cm<sup>2</sup>で最低となり、それ以上では再びエネルギー密度の増加に比例してエッチレートが上昇し、500mJ/cm<sup>2</sup>でエッチレートが約0.08Å/pulseとなった。なお500mJ/cm<sup>2</sup>以上のエネルギー密度でのデータをとらなかったため明確ではないが、エネルギー密度を500mJ/cm<sup>2</sup>以上とすれば、もっと高いエッチレートが得られるものと思われる。

【0013】【実験例2】また、原料ガス圧を50Torr以上とするとエッチングは全く行なわれなかった。そして原料ガス圧を150Torrとし、ArFエキシマレーザー光L<sub>1</sub>を照射してフロン12を光分解し、さらにヒータによって100℃に加熱保持したガラス基板18上にKrFエキシマレーザー光L<sub>2</sub>を照射すると、基板18上にマスク16のパターン形状に対応するフッ素樹脂膜が形成された。このフッ素樹脂膜の形成には原

料ガス圧100~200Torrで、望ましくは150Torrがよい。またKrFエキシマレーザー光L<sub>2</sub>のエネルギー密度は20~70mJ/cm<sup>2</sup>、基板温度は80~120℃が望ましい。

【0014】なお前記した実施例では、SiO<sub>2</sub>、石英ガラスのエッチングにつき説明したが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>その他の半導体材料である金属酸化物にエッチングする場合にも同様に適用できる。

【0015】

【発明の効果】以上の説明から明かなように、本発明によれば、フロンガスをArFエキシマレーザー光によって光分解し、さらにKrFエキシマレーザー光を照射することによって、光分解によって生成したCF<sub>2</sub>ラジカルが励起され、この励起されたCF<sub>2</sub>ラジカルによって基材（金属酸化物、例えばSiO<sub>2</sub>）表面から酸素原子（O）が引き抜かれ、このため遊離した金属原子（例えばSi）がフロンの光分解によって生成した塩素（Cl）と反応して塩素化合物（例えばSiCl<sub>4</sub>）を生成し、ガスとなって飛散するので、基材表面にはKrFエキシマレーザー光の照射領域に対応した凹部が形成される。即ち精度のよいレジストレスエッチングを簡単に行なうことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法を実施するための装置の第1の実施例の概要図

【図2】SiO<sub>2</sub>基板のエッチング面を示す図面代用顕微鏡写真

【図3】図2に示すエッチング面の凹凸を示す図

【図4】石英ガラス基板のエッチング面を示す図面代用顕微鏡写真

【図5】図3に示すエッチング面の凹凸を示す図

【図6】エッチレート of ガス圧依存特性図

【図7】エッチレート of KrFエキシマレーザー光エネルギー密度依存特性図

【図8】エッチレート of ArFエキシマレーザー光エネルギー密度依存特性図

【符号の説明】

10 反応容器

12A, 12B レーザー光入射用の窓

13 原料ガス流入口

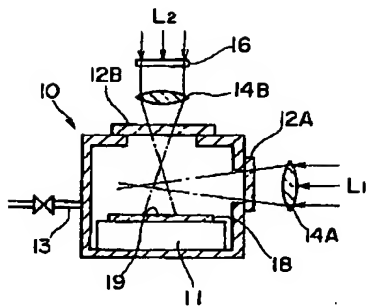
16 マスク

18 基板

L<sub>1</sub> ArFエキシマレーザー光

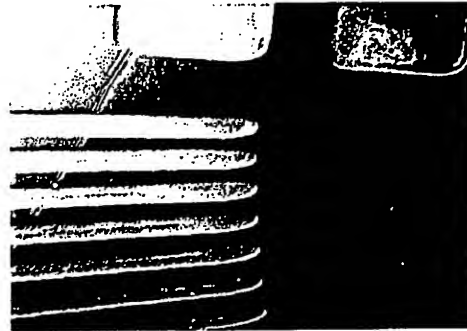
L<sub>2</sub> KrFエキシマレーザー光

【図1】

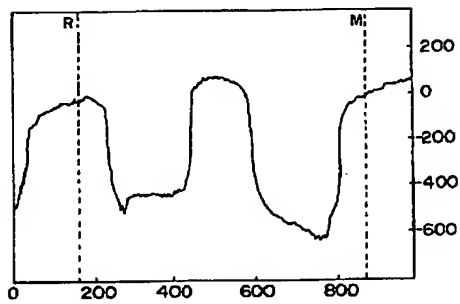


【図2】

SiO<sub>2</sub>基板のエッチング面を示す図面代用顕微鏡写真

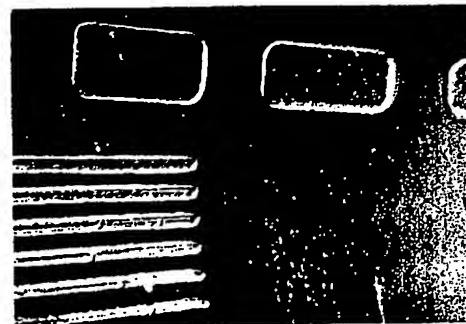


【図3】

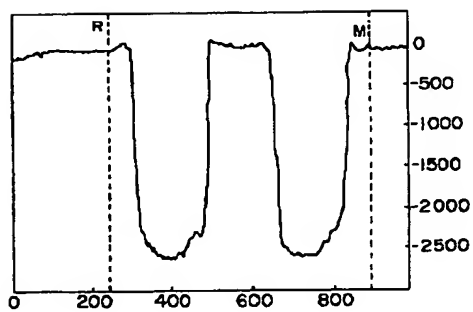


【図4】

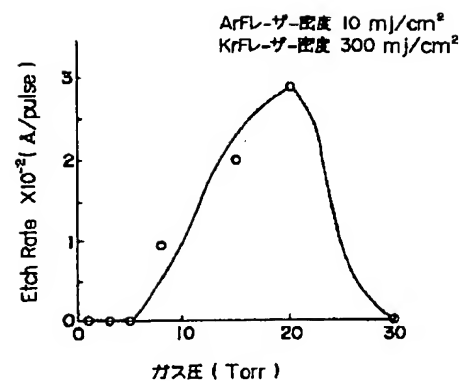
石英ガラス基板のエッチング面を示す図面代用顕微鏡写真



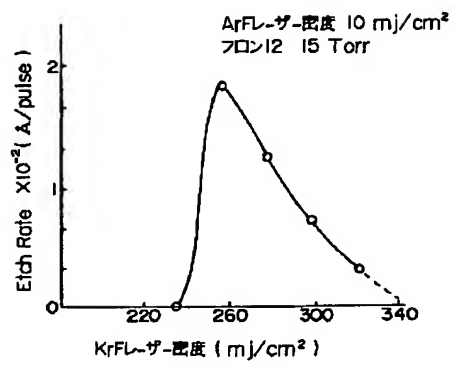
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

